

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年10月14日(14.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/117022 A1

- (51) 国際特許分類:
B22C 1/10 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
B22C 1/22 (2006.01) C08L 61/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056326
- (22) 国際出願日: 2010年4月7日(07.04.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-096217 2009年4月10日(10.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社(Kao Corporation) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鍵谷 昌彦 (KAGITANI, Masahiko) [JP/JP]; 〒4418074 愛知県豊橋市明海町4-5-1 花王株式会社研究所内 Aichi (JP). 船田 等(FUNADA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒4418074 愛知県豊橋市明海町4-5-1 花王株式会社研究所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒
- 5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2010/117022 A1

(54) Title: CURING AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化剤組成物

(57) Abstract: Disclosed is a curing agent composition which is capable of securing a sufficient working life without lowering the final strength of a mold. Also disclosed is a method for producing a mold using the curing agent composition. The curing agent composition is a curing agent composition for a water-soluble phenol resin that is used for producing a mold, and contains a branched ester compound having 5-13 carbon atoms, said branched ester compound being derived from an alcohol and a carboxylic acid having a branched chain.

(57) 要約: 鑄型の最終強度を低下させることなく、可使時間を十分に確保することができる硬化剤組成物、及びこれを用いた鑄型の製造方法を提供する。本発明の硬化剤組成物は、鑄型の製造に用いられる水溶性フェノール樹脂用の硬化剤組成物であって、分岐鎖を有するカルボン酸とアルコールとから導かれる炭素数5~13の分岐エステル化合物を含有する硬化剤組成物である。

明 細 書

発明の名称：硬化剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、鑄型の製造に用いられる水溶性フェノール樹脂用の硬化剤組成物、及びこれを用いた鑄型の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 粘結剤を用いて主型や中子のような鑄型を製造する造型法として、自硬性鑄造型法が知られている。特に、有機自硬性鑄造型法は、機械鑄物分野を中心に生産性、鑄物品質、安全衛生上の観点から無機系に代って既に汎用的な造型法となっている。上記有機自硬性鑄造型法としては、水溶性フェノール樹脂を含む粘結剤をエステル化合物で硬化せしめる鑄造型法が知られている。

[0003] 特許文献1には、水溶性フェノール樹脂に対し特定割合のフェノール化合物単量体を含有せしめることによって、鑄型の最終強度を低下させることなく、可使時間を延長させることができる有機エステル硬化型鑄物砂用粘結剤組成物が提案されている。特許文献1では、有機エステルとして、ラクトン類等の環状エステル化合物や、直鎖構造のカルボン酸とアルコールとから導かれるエステル化合物が例示されている。

[0004] また、特許文献2には、活性炭素を有する有機エステルを配合することによって、高い鑄型強度が得られる上、製造工程において発生するホルムアルデヒドを効果的に捕捉できる硬化剤組成物が提案されている。特許文献2の硬化剤組成物においても、鑄型の最終強度を低下させることなく、可使時間を延長させることを目的として、フェノール化合物単量体が配合されている。また、活性炭素を有する有機エステルとは別に、水溶性フェノール樹脂を硬化させるための有機エステルも配合されている。なお、特許文献2に示された活性炭素を有する有機エステルや水溶性フェノール樹脂を硬化させるための有機エステルは、何れも直鎖構造のカルボン酸とアルコールとから導か

れるエステル化合物、又はラクトン類等の環状エステル化合物である。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平6-277791号公報
特許文献2：特開平11-33670号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 鋳物の製造環境は一年を通して外気温に曝されている。また、鋳物を製造するための鋳型（砂型）は、鋳込みにより熱を受け、再生を繰り返しながら使用される環境にある。よって、一旦鋳造に使用された鋳型を回収して得られた再生砂（鋳造後の鋳型を砂状に戻した状態のもの）は、特に夏期になると温度が上昇するため、水溶性フェノール樹脂の硬化反応が過剰に促進されて、混練砂の可使時間が短くなる傾向にあった。その結果、特に夏期においては、木枠等に混練砂を型詰めする際の作業性の低下や、鋳型の最終強度の低下等の問題が発生し易くなっていた。
- [0007] 上述した特許文献1、2では、レゾルシン等のフェノール化合物単量体を硬化剤組成物等に配合することにより、可使時間を延長させている。しかし、フェノール化合物単量体を配合するだけでは、可使時間の延長効果は未だ不十分であり、特に夏期等の外気温が高い場合において可使時間を十分に確保することが困難であった。
- [0008] 本発明は、鋳型の最終強度を低下させることなく、可使時間を十分に確保することができる硬化剤組成物、及びこれを用いた鋳型の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の硬化剤組成物は、鋳型の製造に用いられる水溶性フェノール樹脂用の硬化剤組成物であって、分岐鎖を有するカルボン酸とアルコールとから導かれる炭素数5～13の分岐エステル化合物を含有する硬化剤組成物であ

る。

- [0010] 本発明の鑄型の製造方法は、鑄物砂に硬化剤組成物及び水溶性フェノール樹脂を添加して得られた混合物を型詰めして造型する鑄型の製造方法であって、前記硬化剤組成物が前記本発明の硬化剤組成物であり、型詰めする際の前記混合物の温度が30℃以上である鑄型の製造方法である。

発明の効果

- [0011] 本発明の硬化剤組成物によれば、骨格中のカルボン酸に由来する部分に分岐鎖を有し、かつ炭素数5～13のエステル化合物（以下、分岐エステル化合物ともいう。）を硬化成分として含有するため、水溶性フェノール樹脂の硬化時間を適切な範囲に調整できる。これにより、鑄型の最終強度を低下させることなく、可使用時間を十分に確保することができる。即ち、本発明の硬化剤組成物によれば、鑄型の最終強度を低下させることなく、混練砂を型詰めする際の作業性を向上させることができる。また、本発明の鑄型の製造方法によれば、上述と同様の理由により、鑄型の最終強度を低下させることなく、混練砂を型詰めする際の作業性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明の硬化剤組成物は、水溶性フェノール樹脂をエステル化合物で硬化せしめる鑄造型法に用いられ、分岐鎖を有するカルボン酸とアルコールとから導かれる炭素数5～13の分岐エステル化合物を含有する。最終強度や扱いやすさの観点から、分岐エステル化合物の分岐鎖は分岐アルキル基又は分岐アルキレン基が好ましい。以下、本発明の硬化剤組成物に含有される成分について説明する。

- [0013] <分岐エステル化合物>

本発明の硬化剤組成物には、鑄型の最終強度を低下させることなく、可使用時間を十分に確保するために、上述した分岐エステル化合物が含有される。この分岐エステル化合物の炭素数は5～13であるが、可使用時間を十分に確保するためには、炭素数が6以上であることが好ましく、7以上であることがより好ましい。また、鑄型強度の観点からは、炭素数が10以下であるこ

とが好ましい。以上の観点から、分岐エステル化合物の炭素数は、6～13であることが好ましく、7～10であることがより好ましい。

[0014] 分岐エステル化合物の分岐鎖の炭素数は、鑄型強度の観点から、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

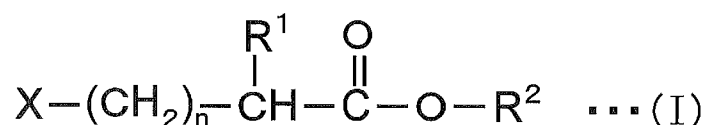
[0015] 分岐エステル化合物のエステル結合の数は、鑄型強度の観点から、1～5個であることが好ましく、1～2個であることがより好ましく、2個であることが更に好ましい。また、分岐エステル化合物は部分的なエステルでも、完全なエステルでも良いが、鑄型強度の観点から、完全なエステルが好ましい。

[0016] 分岐エステル化合物を形成するための分岐鎖を有するカルボン酸は、可使用時間を十分に確保する観点と鑄型強度の観点から、その炭素数が4～12であることが好ましく、5～10であることがより好ましく、6～8であることが更に好ましい。同様の観点から、前記分岐鎖を有するカルボン酸は、カルボニル基の α -位に分岐を有することが好ましく、該 α -位の炭素が、カルボニル基の炭素を含む3つの炭素及び1つの水素に結合していることがより好ましい。

[0017] 分岐エステル化合物を形成するためのアルコールは、可使用時間を十分に確保する観点と鑄型強度の観点から、その炭素数が1～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、1～2であることが更に好ましい。該アルコールは、同様の観点から1価アルコールであることが好ましい。また、該アルコールは、同様の観点から、直鎖アルコールが好ましい。

[0018] 分岐エステル化合物の好ましい構造としては、下記一般式(I)に示す構造が挙げられる。

[化1]



(ただし、nは、1～7の整数であり、Xは、H又は R^3OCO- であり、R

1、 R^2 及び R^3 は、炭素数1～4のアルキル基で同一であっても異なってもよい。）

[0019] 上記一般式（I）において、 n は、可使時間を十分に確保する観点と鑄型強度の観点から1～5の整数が好ましい。 R^1 、 R^2 及び R^3 は、可使時間を十分に確保する観点と鑄型強度の観点から炭素数1～2のアルキル基が好ましい。

[0020] 具体的な分岐エステル化合物としては、2-エチルコハク酸ジメチル、2-メチルグルタル酸ジメチル、2-メチルアジピン酸ジメチル、2-エチルヘキサン酸メチル、2-エチルヘキサン酸エチル、2-メチルセバシン酸ジメチル、2-エチルアゼライン酸ジメチル、2-エチルグルタル酸ジエチル、2-(n -プロピル)グルタル酸ジメチル、2-(n -ブチル)コハク酸ジエチル、2-(n -ブチル)コハク酸ジメチル、2-メチルピメリン酸ジエチル、2-メチルスベリン酸ジメチルや、これらの混合物等が例示できる。なかでも、水溶性フェノール樹脂の硬化時間をより適切な範囲に調整できることから、2-エチルコハク酸ジメチル、2-メチルグルタル酸ジメチル、2-メチルアジピン酸ジメチルが好ましい。また、可使時間を十分に確保する観点と鑄型強度の観点から、2-エチルコハク酸ジメチル、2-メチルグルタル酸ジメチル、2-メチルアジピン酸ジメチルが好ましく、2-メチルグルタル酸ジメチル、2-メチルアジピン酸ジメチルがより好ましく、2-メチルアジピン酸ジメチルが更に好ましい。また、経済的な観点、及び入手容易性の観点から、2-エチルコハク酸ジメチル、2-メチルグルタル酸ジメチルが好ましく、2-エチルコハク酸ジメチルと2-メチルグルタル酸ジメチルの混合物がより好ましい。

[0021] 硬化剤組成物中の分岐エステル化合物の含有量は、可使時間を十分に確保する観点から、10重量%以上であることが好ましく、25重量%以上であることがより好ましく、50重量%以上であることが更に好ましい。

[0022] <他のエステル化合物>

本発明の硬化剤組成物は、上述した分岐エステル化合物のみからなるもの

であっても良いが、上記本発明の効果を阻害しない程度に、硬化成分として他のエステル化合物が含有されてもよい。このような他のエステル化合物としては、分子内にエステル結合を1～5個有するエステル化合物が挙げられ、例えば、環状エステル化合物、直鎖構造のカルボン酸とアルコールとから導かれるエステル化合物、及び無機エステルから選ばれる1種以上のエステル化合物が挙げられる。具体的には、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、ギ酸エチル、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノアセテート、トリアセチン、アセト酢酸エチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル等の有機エステルや、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の無機エステルや、これらの混合物等が例示できる。

[0023] 可使時間を維持する観点から、本発明の硬化剤組成物は上記他のエステル化合物を含まない方が良いが、最終強度を向上させる観点から、本発明の硬化剤組成物が上記他のエステル化合物を含有する場合は、硬化剤組成物中のその含有量は、95重量%以下であることが好ましく、10～95重量%であることがより好ましく、10～80重量%であることが更に好ましい。含有量が上記範囲内であれば、上述した本発明の効果を阻害しない程度に、水溶性フェノール樹脂の硬化成分としての機能を発揮させることができる。

[0024] 本発明の硬化剤組成物が上記他のエステル化合物を含有する場合、分岐エステル化合物と他のエステル化合物との重量比は、可使時間を維持し、最終強度を確保する観点から、分岐エステル化合物/他のエステル化合物=1/99～99/1が好ましく、1/49～49/1がより好ましく、1/20～20/1が更に好ましく、1/20～5/1がより更に好ましい。

[0025] 本発明の硬化剤組成物が上記他のエステル化合物を含有する場合、分岐エステル化合物と他のエステル化合物との重量比は、可使時間を維持する観点から、分岐エステル化合物/他のエステル化合物=1/99～99/1が好ましく、1/10～10/1がより好ましく、1/5～5/1が更に好まし

く、1/1～5/1がより更に好ましい。

[0026] 本発明の硬化剤組成物が上記他のエステル化合物を含有する場合、分岐エステル化合物と他のエステル化合物との重量比は、最終強度を確保する観点から、分岐エステル化合物/他のエステル化合物=1/99～99/1が好ましく、1/10～10/1がより好ましく、1/5～5/1が更に好ましく、1/5～1/1がより更に好ましい。

[0027] <フェノール化合物単量体>

本発明の硬化剤組成物には、フェノール化合物単量体が含有されてもよい。外気温度が高い場合（例えば40℃以上の場合）においても、鑄型の最終強度を低下させることなく、可使時間を延長できるからである。本発明の硬化剤組成物にフェノール化合物単量体を含有させた場合に、鑄型の最終強度を低下させることなく、可使時間を延長させ得る理由は、次の如く推定される。即ち、フェノール化合物単量体と分岐エステル化合物を共存させることにより、エステルの加水分解による水溶性フェノール樹脂の活性化及び高分子化が遅延され可使時間が延び、更に、活性化されたフェノール化合物単量体が水溶性フェノール樹脂中に組込まれることから、鑄型の最終強度が低下しないものと考えられる。また、これらの好ましい効果は、硬化剤組成物と水溶性フェノール樹脂と鑄物砂の混合物の温度が比較的高い場合、即ち30℃以上の場合に顕著であり、更に40℃以上、より更に45℃以上である場合に顕著となる。

[0028] フェノール化合物単量体としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、クミルフェノール、ノニルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、エチルフェノール、オクチルフェノール、アミルフェノール、ナフトール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、カテコール、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログリシンや、これらの混合物等が挙げられ、更にレゾルシン残渣、ビスフェノールA残渣、あるいはクロロフェノール、ジクロロフェノール等やその他の置換フェノール等も使用することができる。なかでも、好ましくはレゾルシンや

ビスフェノールA、より好ましくはレゾルシンを含有する場合、上述した分岐エステル化合物との相乗効果により、鑄型の最終強度を低下させることなく可使時間を更に延長できる。

[0029] 本発明の硬化剤組成物が上記フェノール化合物単量体を含有する場合、フェノール化合物単量体と分岐エステル化合物との重量比（フェノール化合物単量体／分岐エステル化合物）は、 $1/99 \sim 9/1$ であることが好ましく、 $3/97 \sim 8/2$ がより好ましく、 $5/95 \sim 7/3$ が更に好ましい。

[0030] 本発明の硬化剤組成物が上記フェノール化合物単量体を含有する場合、鑄型の最終強度を低下させることなく可使時間を延長させる観点から、その含有量は、硬化剤組成物中、 $1 \sim 30$ 重量%であることが好ましく、 $2 \sim 20$ 重量%であることがより好ましい。可使時間を延長させる観点から、上記フェノール化合物単量体の含有量は、硬化剤組成物中、 1 重量%以上が好ましく、 2 重量%以上がより好ましい。最終強度維持の観点から、上記フェノール化合物単量体の含有量は、硬化剤組成物中、 30 重量%以下が好ましく、 20 重量%以下がより好ましい。

[0031] <その他の成分>

本発明の硬化剤組成物には、混練砂の流動性を向上させるために、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基を有するアルキルシリケート又はその低縮合物（縮合度 $1 \sim 10$ ）を添加してもよい。前記アルキルシリケート又はその低縮合物の添加量は、分岐エステル化合物を含むエステル化合物 100 重量部に対して、 $2 \sim 20$ 重量部が好ましく、 $3 \sim 15$ 重量部がより好ましい。その他にも、本発明の効果を阻害しない程度に香料や界面活性剤等の添加剤を添加してもよい。これら添加剤の添加量は、分岐エステル化合物を含むエステル化合物 100 重量部に対して、 $0.001 \sim 20$ 重量部が好ましい。

[0032] 本発明の硬化剤組成物は、水溶性フェノール樹脂を含む粘結剤により鑄型を製造する方法に好適である。即ち、本発明の鑄型の製造方法は、鑄物砂に前記本発明の硬化剤組成物及び水溶性フェノール樹脂を添加して得られた混合物（温度 30°C 以上）を型込めして造型する鑄型の製造方法である。

- [0033] 本発明の鑄型の製造方法では、鑄物砂として新砂又は再生砂が使用できるが、再生砂は鑄込みによって受けた熱が蓄積されるため、本発明の効果を有効に利用するには、鑄物砂として再生砂を使用するのが好ましい。
- [0034] また、上記鑄物砂は、天然砂であってもよく、人工砂であってもよい。天然砂としては、石英質を主成分とする珪砂、クロマイト砂、ジルコン砂、オリビン砂、アルミナ砂等が例示できる。また、人工砂としては、合成ムライト砂、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の鑄物砂、 SiO_2/MgO 系の鑄物砂、スラグ由来の鑄物砂等が例示できる。上記人工砂とは、天然より産出する鑄物砂ではなく、人工的に金属酸化物の成分を調整し、溶融又は焼結した鑄物砂のことを表す。
- [0035] 本発明に使用できる再生砂は、水溶性フェノール樹脂を用いて造型した鑄型を用いて鑄物を製造した後にばらした砂を、一般的な再生方法（湿式、乾式、熱式等）により1回以上再生処理した砂であるが、乾式（特に磨耗式）で再生されたものが収率も高く、経済的に優れ好ましい。また、これらの再生方法を組み合わせて再生しても良い。
- [0036] 本発明に使用できる再生砂は、鑄型の強度向上の観点からその強熱減量（LOI）が0.1～10重量%であることが好ましく、より好ましくは0.2～5重量%、更に好ましくは0.2～1重量%、より更に好ましくは0.2～0.5重量%である。なお、上記LOIは、空气中、500℃で2時間加熱したときの重量減少率をさす。
- [0037] 本発明の鑄型の製造方法で使用可能な水溶性フェノール樹脂は、エステル化合物で硬化可能な樹脂であり、一般にはアルカリ条件下でフェノール化合物とアルデヒド化合物とを重縮合させることによって得られるものである。このうちフェノール化合物としては、フェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、クレゾール、3,5-キシレノール、レゾルシン、カテコール、ノニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、イソプロペニルフェノール、フェニルフェノール、その他の置換フェノールを含めたフェノール類や、カシューナット殻液のような各種のフェノール化合物の混合物等

が用いられる。製造時には、これらを1種又は2種以上混合して使用することができる。また、アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、フルフラール、グリオキザール等を1種又は2種以上混合して使用することができる。これらの化合物は必要に応じて水溶液として用いることができる。また、これらに、尿素、メラミン、シクロヘキサノン等のアルデヒド化合物と縮合が可能なモノマーや、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、ブチルアルコール等の1価の脂肪族アルコール化合物や、水溶性高分子のポリアクリル酸塩や、セルロース誘導体高分子、ポリビニルアルコール、リグニン誘導体などを混合しても差し支えない。

[0038] 水溶性フェノール樹脂の合成に用いられるアルカリ触媒としては、LiOH、NaOH、KOHなどのアルカリ金属の水酸化物が挙げられるが、特にNaOH、KOHが好ましい。また、これらのアルカリ触媒を混合して用いてもよい。

[0039] 水溶性フェノール樹脂の合成において、フェノール化合物に対するアルデヒド化合物のモル比は、1.0～6.0モル倍が好ましく、より好ましくは1.1～5.5モル倍である。またフェノール化合物に対するアルカリ触媒のモル比は、0.2～5.0モル倍が好ましく、より好ましくは0.5～4.0モル倍である。

[0040] 本発明において、水溶性フェノール樹脂中の固形分重量（105℃で3時間乾燥後の固形重量）は、鑄型強度の観点から、25～90重量%が好ましく、より好ましくは30～85重量%である。また、水溶性フェノール樹脂の重量平均分子量（M_w）は、鑄型強度の観点から、500～8000が好ましく、より好ましくは800～5000である。

[0041] なお、水溶性フェノール樹脂の重量平均分子量（M_w）は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、下記条件で測定できる。

[0042] <水溶性フェノール樹脂の重量平均分子量の測定方法>

(a) サンプル調製：試料に同重量のイオン交換水を加え、0.1重量%のH₂

SO₄を加えて中和する。生成した沈殿を濾過分離し、水洗し、乾燥する。これをテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、GPC用のサンプルを調製する。

(b) カラム：ガードカラムTSX（東洋曹達工業社製）HXL（6.5mmφ×4cm）1本と、TSK3000HXL（7.8mmφ×30cm）1本と、TSK2500HXL（7.8mmφ×30cm）1本を使用する。注入口側よりガードカラム－3000HXL－2500HXLの順に接続する。

(c) 標準物質：ポリスチレン（東洋曹達工業社製）

(d) 溶出液：THF（流速：1cm³/min）

(e) カラム温度：25°C

(f) 検出器：紫外分光光度計（フェノールの紫外吸収の最大ピークの波長において定量）

(g) 分子量計算の為の分割法：時間分割（2sec）

[0043] 本発明では、鋳物砂に、上述した本発明の硬化剤組成物と、水溶性フェノール樹脂とを添加した混合物（混練砂）から鋳型を製造する。その際、従来の自硬性鋳造型法のプロセスを利用して鋳型を製造することができる。型込みする際の混練砂の温度は、通常－10～50°C程度であるが、混練砂の温度が30°C以上の場合は、従来の硬化剤組成物では可使時間が短くなる。本発明の硬化剤組成物によれば、混練砂の温度が30°C以上であっても可使時間を維持して使用できる。よって、本発明の硬化剤組成物を使用する場合、型込みする際の混練砂の温度が好ましくは30°C以上、より好ましくは40°C以上、更に好ましくは45°C以上である。本発明の鋳型の製造方法において、上記温度範囲の場合には、鋳型の最終強度を向上させ、可使時間を十分に確保できる観点から、硬化剤組成物に、更に、フェノール化合物単量体が含有されていることが好ましい。

[0044] 前記混練砂中の硬化剤組成物の含有量は、鋳型強度の観点から、鋳物砂100重量部に対して0.01～5重量部が好ましく、0.1～3重量部がより好ましい。また、混練砂中の水溶性フェノール樹脂の含有量は、鋳型強度

、作業性、臭気、及びコストの観点から、その固形分の含有量として鑄物砂 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部が好ましく、0.5 ~ 5 重量部がより好ましい。なお、上記混練砂を得る方法としては、バッチミキサーにより各成分を添加して混合する方法や、連続ミキサーに各成分を供給して混合する方法が挙げられる。

[0045] また、本発明においては、得られる鑄型の強度を向上させる目的で、混練砂にグリコール類及び／又はエーテルアルコール類を配合してもよい。グリコール類としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が例示できる。エーテルアルコール類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が例示できる。これらの化合物の配合量は、水溶性フェノール樹脂 100 重量部（固形分換算）に対して、1 ~ 30 重量部が好ましく、より好ましくは 5 ~ 20 重量部である。

[0046] 更に、本発明においては、混練砂にシランカップリング剤や尿素などのその他の添加剤を配合してもよい。シランカップリング剤の例としては、 γ -(2-アミノ)プロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。シランカップリング剤の配合量は、水溶性フェノール樹脂 100 重量部（固形分換算）に対して 0.001 ~ 10 重量部が好ましく、より好ましくは 0.02 ~ 1 重量部である。

[0047] 本発明の鑄型の製造方法は、アルミニウム鑄物のような非鉄合金系鑄物や、鑄鋼系鑄物或いは鑄鉄系鑄物等を製造するための鑄型の造型に好適であるが、特に鑄造に関する用途を限定されるものではない。

実施例

[0048] 以下、本発明を具体的に示す実施例等について説明する。なお、混練砂を型詰めする際の雰囲気温度、及び圧縮強度評価の際の雰囲気温度は、表 1 に

示す例では何れも35°C、55%RHとし、表2に示す例では何れも45°C、55%RHとした。また、型込みする際の混練砂の温度は、表1に示す例では何れも35°Cであり、表2に示す例では何れも45°Cであった。

[0049] 掛津フセン5号砂100重量部に対して、水溶性フェノール樹脂（「カオーステップ SL-6010」、花王クエーカー社製）1.5重量部と、表1～表2に示した硬化剤組成物0.3重量部とを混練して得られた混練砂を型込みし、テストピース（50mm×50mmφ）を成型した。型込みには、混練直後の混練砂と、混練した後で40分放置（雰囲気温度は型込み時と同じ温度）した混練砂の2種類を用いた。そして、成型から48時間経過した後のテストピースについて、圧縮速度5mm/secで圧縮強度を測定した。なお、圧縮強度は、負荷した荷重をテストピースの断面積で除した値とした。

[0050]

[表1]

	硬化剤組成物の成分(括弧内は硬化剤組成物中の重量%濃度)				圧縮強度(MPa)	
	分岐エステル化合物	他のエステル化合物	フェノール化合物単量体	湿練直後の湿練砂により成型	湿練した後で40分放置した湿練砂により成型	
実施例1	2-メチルグルタル酸ジメチル(100)	—	—	1.7	1.6	
実施例2	2-メチルグルタル酸ジメチル(92.5)	—	レゾルシン(7.5)	1.8	1.7	
実施例3	2-メチルアジピン酸ジメチル(100)	—	—	1.9	1.8	
実施例4	2-メチルグルタル酸ジメチル(50)	グルタル酸ジメチル(50)	—	1.9	1.4	
実施例5	2-メチルグルタル酸ジメチル(25)	グルタル酸ジメチル(75)	—	2.3	1.3	
実施例6	2-エチルコハク酸ジメチル(10)及び2-メチルグルタル酸ジメチル(71)	アジピン酸ジメチル(19)	—	2.0	1.6	
実施例7	2-エチルコハク酸ジメチル(9.3)及び2-メチルグルタル酸ジメチル(65.7)	アジピン酸ジメチル(17.5)	レゾルシン(7.5)	2.0	1.7	
比較例1	—	グルタル酸ジメチル(100)	—	2.5	0.0	
比較例2	—	グルタル酸ジメチル(92.5)	レゾルシン(7.5)	2.1	0.8	

[0051]

[表2]

	硬化剤組成物の成分(括弧内は硬化剤組成物中の重量%濃度)			圧縮強度(MPa)	
	分岐エステル化合物	他のエステル化合物	フェノール化合物単量体	混練直後の混練砂により成型	混練した後で40分放置した混練砂により成型
実施例8	2-メチルグルタル酸ジメチル(100)	-	-	3.0	2.5
実施例9	2-メチルグルタル酸ジメチル(92.5)	-	レゾルシン(7.5)	3.4	3.1
実施例10	2-メチルグルタル酸ジメチル(92.5)	-	ビスフェノールA(7.5)	3.4	2.6
実施例11	2-メチルアジピン酸ジメチル(100)	-	-	3.3	2.8
実施例12	2-メチルグルタル酸ジメチル(50)	グルタル酸ジメチル(50)	-	3.4	2.4
実施例13	2-メチルグルタル酸ジメチル(25)	グルタル酸ジメチル(75)	-	3.5	2.2
実施例14	2-エチルコハク酸ジメチル(10)及び2-メチルグルタル酸ジメチル(71)	アジピン酸ジメチル(19)	-	3.4	2.6
実施例15	2-エチルコハク酸ジメチル(9.3)及び2-メチルグルタル酸ジメチル(65.7)	アジピン酸ジメチル(17.5)	レゾルシン(7.5)	3.5	2.7
比較例3	-	グルタル酸ジメチル(100)	-	3.5	0.0
比較例4	-	グルタル酸ジメチル(92.5)	レゾルシン(7.5)	3.7	0.2

[0052] 表1及び表2に示すように、分岐鎖を有するカルボン酸とアルコールとから導かれる炭素数5～13の分岐エステル化合物を含有する実施例1～15では、混練直後の混練砂を用いた成型品と40分放置後の混練砂を用いた成型品とで圧縮強度の差が殆どなかった。一方、比較例1～4では、40分放

置後の混練砂を用いた成型品の圧縮強度が、混練直後の混練砂を用いた成型品に比べ顕著に低下していた。この結果から、本発明によれば、鑄型の最終強度を低下させることなく、可使時間を十分に確保できることが確認された。また、表2の実施例8と実施例9、10との比較から、分岐エステル化合物とフェノール化合物単量体との相乗効果により、鑄型の最終強度を低下させることなく可使時間を更に延長できることが確認された。

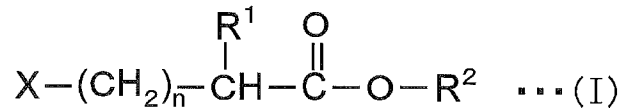
請求の範囲

[請求項1] 鋳型の製造に用いられる水溶性フェノール樹脂用の硬化剤組成物であって、

分岐鎖を有するカルボン酸とアルコールとから導かれる炭素数5～13の分岐エステル化合物を含有する、硬化剤組成物。

[請求項2] 前記分岐エステル化合物が下記一般式(I)で示す構造である請求項1記載の硬化剤組成物。

[化1]



(ただし、nは、1～7の整数であり、Xは、H又はR³OCO-であり、R¹、R²及びR³は、炭素数1～4のアルキル基で同一であっても異なってもよい。)

[請求項3] 前記分岐鎖を有するカルボン酸の炭素数が4～12である請求項1又は2記載の硬化剤組成物。

[請求項4] 前記アルコールの炭素数が1～4である請求項1～3の何れか1項記載の硬化剤組成物。

[請求項5] 前記分岐エステル化合物が2-エチルコハク酸ジメチル、2-メチルグルタル酸ジメチル、2-メチルアジピン酸ジメチル、2-エチルヘキサン酸メチル、2-エチルヘキサン酸エチル、2-メチルセバシン酸ジメチル、2-エチルアゼライン酸ジメチル、2-エチルグルタル酸ジエチル、2-(n-プロピル)グルタル酸ジメチル、2-(n-ブチル)コハク酸ジエチル、2-(n-ブチル)コハク酸ジメチル、2-メチルピメリン酸ジエチル及び2-メチルスベリン酸ジメチルから選ばれる1種以上である請求項1～4の何れか1項記載の硬化剤組成物。

[請求項6] 前記分岐エステル化合物の含有量が10重量%以上である請求項1

～5の何れか1項記載の硬化剤組成物。

- [請求項7] 更にフェノール化合物単量体を含有する請求項1～6の何れか1項記載の硬化剤組成物。
- [請求項8] 前記フェノール化合物単量体がレゾルシン及びビスフェノールAから選ばれる1種以上である請求項7記載の硬化剤組成物。
- [請求項9] 前記フェノール化合物単量体と前記分岐エステル化合物との重量比（フェノール化合物単量体／分岐エステル化合物）が、 $1/99 \sim 9/1$ である請求項7又は8記載の硬化剤組成物。
- [請求項10] 前記フェノール化合物単量体の含有量が1～30重量%である請求項7～9の何れか1項記載の硬化剤組成物。
- [請求項11] 更に他のエステル化合物を含有する請求項1～10の何れか1項記載の硬化剤組成物。
- [請求項12] 前記他のエステル化合物が、環状エステル化合物、直鎖構造のカルボン酸とアルコールとから導かれるエステル化合物、及び無機エステルから選ばれる1種以上のエステル化合物である請求項11記載の硬化剤組成物。
- [請求項13] 前記分岐エステル化合物と前記他のエステル化合物との重量比（分岐エステル化合物／他のエステル化合物）が、 $1/99 \sim 99/1$ である請求項11又は12記載の硬化剤組成物。
- [請求項14] 前記他のエステル化合物の含有量が10～95重量%である請求項11～13の何れか1項記載の硬化剤組成物。
- [請求項15] 鋳物砂に硬化剤組成物及び水溶性フェノール樹脂を添加して得られた混合物を型込めして造型する鋳型の製造方法であって、
前記硬化剤組成物が請求項1～14の何れか1項記載の硬化剤組成物であり、型込めする際の前記混合物の温度が30℃以上である、鋳型の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B22C1/10</i> (2006.01) <i>i</i> , <i>B22C1/22</i> (2006.01) <i>i</i> , <i>C08K5/10</i> (2006.01) <i>i</i> , <i>C08L61/06</i> (2006.01) <i>i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>B22C1/10</i> , <i>B22C1/22</i> , <i>C08K5/10</i> , <i>C08L61/06</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-164439 A (Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd.), 25 June 1996 (25.06.1996), paragraph [0020] (Family: none)	1-15
A	JP 7-308732 A (Hodogaya Ashurando Kabushiki Kaisha), 28 November 1995 (28.11.1995), paragraphs [0004] to [0011] (Family: none)	1-15
A	JP 5-200481 A (Kao Corp.), 10 August 1993 (10.08.1993), paragraphs [0003] to [0010] (Family: none)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 July, 2010 (05.07.10)		Date of mailing of the international search report 13 July, 2010 (13.07.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22C1/10(2006.01)i, B22C1/22(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L61/06(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22C1/10, B22C1/22, C08K5/10, C08L61/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-164439 A (旭有機材工業株式会社) 1996.06.25, 段落【0020】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 7-308732 A (保土谷アシュランド株式会社) 1995.11.28, 段落【0004】 - 【0011】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 5-200481 A (花王株式会社) 1993.08.10, 段落【0003】 - 【0010】 (ファミリーなし)	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05.07.2010	国際調査報告の発送日 13.07.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 池ノ谷 秀行 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 4142